

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-004048

(43)Date of publication of application : 08.01.1992

(51)Int.Cl.

B01J 37/08  
B01J 23/88  
B01J 27/057  
B01J 37/00  
C07C 27/00  
C07C 27/14  
C07C 47/22  
C07C 57/05

(21)Application number : 02-101747

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.1990

(72)Inventor : WATANABE SEIGO  
OKITA MOTOMU

## (54) PRODUCTION OF CATALYST FOR SYNTHESIZING UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED ACID

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst of high activity and high selectivity by performing the pre- or post-calcination under specified conditions at a constant temp. for a certain time and adding starch or the like by a specified proportion to the calcined material.

CONSTITUTION: An soln. or slurry containing molybdenum compd. and bismuth compd. is dried, precalcined, molded or made to deposit on a carrier, and then postcalcined. The pre- or post-calcination is carried out in a gas atmosphere containing 0-30vol.% oxygen molecules at 250-600° C for 1-10 hours. Or 0.5-10 pts.wt. starch or polymethylmethacrylate is added to 100 pts.wt. of the pre- calcined material, which is then molded or made to deposit on a carrier. The obtd. catalyst is suitable for synthesis of acrolein and acrylic acid, or methacrolein and methacrylic acid from propylene, isobutylene or tertiary butanol.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-4048

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)1月8日

B 01 J 37/08  
23/88  
27/057  
37/00  
C 07 C 27/00  
27/14  
47/22  
57/05

3 3 0

Z  
Z  
B  
A  
A  
J

2104-4G  
8017-4G  
6750-4G  
2104-4G  
8827-4H  
8827-4H  
9049-4H  
9049-4H  
6742-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭発明の名称 不飽和アルデヒド及び不飽和酸合成用触媒の製造法

⑯特 願 平2-101747

⑰出 願 平2(1990)4月19日

⑱発 明 者 渡 辺 聖 午 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

⑱発 明 者 大 北 求 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央研究所内

⑲出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑳代 理 人 弁理士 高橋 淳一

## 明 細 書

## 発 明 の 名 称

不飽和アルデヒド及び不飽和酸  
合成用触媒の製造法

## 特 許 請 求 の 範 囲

1. モリブデン化合物及びビスマス化合物を成分として含有する混合溶液又は水性スラリーを乾燥後、前段焼成し、得られた前段焼成物を成形又は担体に担持し、得られた成形体又は担持体を後段焼成することにより、モリブデン及びビスマスを含む多成分系の不飽和アルデヒド及び不飽和酸合成用触媒を得る製造法において、前段焼成又は後段焼成の少なくともいずれかの焼成段階で、分子状酸素を0～30容量%含有するガス雰囲気下で250～600℃の範囲の温度で1～10時間熱処理し、そして前段焼成物100重量部に対して、でんぶん、ポリメチルメタクリレート、硝酸アンモニウム及び/又はメチルセルロースを0.5～10重量部添加混合後、成形又は担体に担持

することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和酸合成用触媒の製造法。

## 2. 触媒の組成が一般式

MoaBibFecAdXeYfZgOh

(式中Aはニッケル及び/又はコバルト、Xはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及び/又はタリウム、Yはマグネシウム、亜鉛、マンガン、鉛及び/又は錫、Zはリン、ホウ素、アンチモン、珪素、イオウ、チタン、テルル及び/又はタングステンを示し、a、b、c、d、e、f、g及びhは各元素の原子比を表わし、a=12のときb=0.01～3、c=0.5～4、d=1～12、e=0.01～2、f=0～10、g=0～10であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表わされることを特徴とする第1請求項記載の方法。

3. モリブデン化合物及びビスマス化合物を成分として含有する混合溶液又は水性スラリーを乾燥後、前段焼成し、得られた前段焼成物

100重量部に対して、でんぶん、ポリメチルメタクリレート、硝酸アンモニウム及び／又はメチルセルロースを0.5～10重量部添加混合後、成形又は担体に担持し、得られた成形体又は担持体を後段焼成し、そして前段焼成又は後段焼成の少なくともいずれかの焼成段階で、分子状酸素を0～30容量%含有するガス雰囲気下で250～600℃の範囲の温度で1～10時間熱処理することにより得られる一般式



(式中Aはニッケル及び／又はコバルト、Xはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及び／又はタリウム、Yはマグネシウム、亜鉛、マンガン、鉛及び／又は錫、Zはリン、ホウ素、アンチモン、珪素、イオウ、チタン、テルル及び／又はタングステンを示し、a, b, c, d, e, f, g及びhは各元素の原子比を表わし、a = 12のときb = 0.01～3、c = 0.5～4、d = 1～12、e =

ブタノールを高温気相下で接触酸化してメタクロレイン及びメタクリル酸を製造する際に用いられる触媒に関して、例えば特開昭60-28824号公報、特開昭63-122642号公報等数多くの提案がなされている。また、特開昭58-98143号公報にはアニリン、メチルアミン、ホルムアミド等の含窒素有機化合物の添加により触媒の成形性が改善される等の報告があるが、一般に触媒活性、メタクロレイン及びメタクリル酸の選択性及び触媒寿命等の触媒性能の点で工業的見地から更に改良が望まれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールからアクロレイン及びアクリル酸又はメタクロレイン及びメタクリル酸を有利に合成するための触媒の新規な製造法の提供を目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、モリブデン化合物及びビスマス化

0.01～2、f = 0～10、g = 0～10であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表わされる触媒を用い、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和酸の合成法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、不飽和アルデヒド及び不飽和酸合成用触媒、すなわちプロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化して、アクロレイン及びアクリル酸又はメタクロレイン及びメタクリル酸を合成する際に使用する触媒の製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、不飽和アルデヒド及び不飽和酸合成用触媒の製造のために多数の方法が提案されている。イソブチレン又は三級ブタノールを原料とした場合を例にとると、イソブチレン又は三級

化合物を混合した混合溶液又は水性スラリーを乾燥後、前段焼成し、得られた前段焼成物を成形又は担体に担持し、得られた成形体又は担持体を後段焼成することにより触媒を得る製造法において、前段焼成又は後段焼成の少なくともいずれかの焼成段階で、分子状酸素を0～30容量%含有するガス雰囲気下で250～600℃の範囲の温度で1～10時間熱処理し、そして、前段焼成物100重量部に対して、でんぶん、ポリメチルメタクリレート、硝酸アンモニウム及び／又はメチルセルロースを0.5～10重量部(好ましくは1～5重量部)添加混合後、成形又は担体に担持することを特徴とする不飽和アルデヒド及び不飽和酸合成用触媒の製造法である。

本発明方法により得られる触媒は、一般式



(式中Aはニッケル及び／又はコバルト、Xはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及び／又はタリウム、Yはマグネシウム、亜鉛、マンガン、鉛及び／又は錫、Zはリン、ホ

ウ素、アンチモン、珪素、イオウ、チタン、テルル及び／又はタングステンを示し、a、b、c、d、e、f、g及びhは各元素の原子比を表わし、 $a = 12$ のとき $b = 0.01 \sim 3$ 、 $c = 0.5 \sim 4$ 、 $d = 1 \sim 12$ 、 $e = 0.01 \sim 2$ 、 $f = 0 \sim 10$ 、 $g = 0 \sim 10$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表わされる組成を有することが好ましい。

本発明方法によると、触媒寿命が長く、かつ目的生成物を高収率で得られる触媒が再現性よく製造できる。

本発明において、触媒成分である元素の原料としては、特に限定されるものではないが、通常は酸化物又は強熱することにより酸化物になり得る塩化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩又はそれらの混合物が用いられる。

本発明では、前段焼成又は後段焼成のいずれかの焼成段階で、分子状酸素を0～30容量%含有するガス雰囲気下で250～600℃で1～10時間熱処理するが、その際、前段焼成及び後段焼

重量部未満の場合は、添加効果が発現されない。一方、10重量部を超える場合には、後段焼成時に焼成が生じやすくなり、でんぶん、ポリメチルメタクリレート、硝酸アンモニウム及び／又はメチルセルロースが揮散により消失するため、触媒の有する機械的強度が弱くなり、その結果、工業用触媒として使用することができなくなる。

本発明方法により得られた触媒を用いて、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールを分子状酸素により気相接触酸化して、アクロレイン及びアクリル酸又はメタクロレイン及びメタクリル酸を製造するに際しては、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノール対酸素のモル比は1:0.5～3が好ましい。原料のプロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールは不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。酸化に用いられる分子状酸素は純酸素ガスでも空気でもよいが、工業的には空気が有利である。反応圧力は常圧ないし数気圧まで用いられる。

成の両方又はいずれか一方の焼成を450℃以上で行うことが好ましい。前段焼成及び後段焼成を450℃未満で行うと、反応に有効な触媒が得られない場合がある。

本発明において、前段焼成により得られた焼成物を成形する方法としては、とくに限定されるものではないが、通常は公知の成形法例えば、打錠機、押出成形機、転動造粒機等による成形法が挙げられる。この際、前段焼成物100重量部に対して、グラファイト0.5～5重量部を添加混合し、得られた混合物を成形することにより成形性を向上させることができる。

本発明においては、前段焼成物100重量部に対して、でんぶん、ポリメチルメタクリレート、硝酸アンモニウム及び／又はメチルセルロースを0.5～10重量部(好ましくは1～5重量部)添加混合後、成形又は担体に担持する。この際、でんぶん、ポリメチルメタクリレート、硝酸アンモニウム及び／又はメチルセルロースの添加量が前段焼成物100重量部に対して0.5

反応温度は200～450℃の範囲が好ましく、反応は流動床でも固定床でも実施できる。

#### 〔発明の効果〕

本発明方法により製造した触媒を用いることにより、プロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールからアクロレイン及びアクリル酸又はメタクロレイン及びメタクリル酸を有利に得ることができる。

#### 〔実施例〕

下記実施例及び比較例中の部は重量部を意味し、分析はガスクロマトグラフィにより行なった。また、反応用原料としてのプロピレン、イソブチレン又は三級ブタノールの反応率、生成される不飽和アルデヒド及び不飽和酸の選択率は下記のように定義される。

仕込原料の反応率(%)

$$= \frac{\text{反応した仕込原料のモル数}}{\text{供給した仕込原料のモル数}} \times 100$$

不飽和アルデヒドの選択率 (%)

$$= \frac{\text{生成した不飽和アルデヒドのモル数}}{\text{反応した仕込原料のモル数}} \times 100$$

不飽和酸の選択率 (%)

$$= \frac{\text{生成した不飽和酸のモル数}}{\text{反応した仕込原料のモル数}} \times 100$$

#### 実施例 1

純水1000部にバラモリブデン酸アンモニウム500部及び硝酸ナトリウム25.1部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水100部に濃硝酸30部を加えた後、硝酸ビスマス114.5部を溶解した。これに硝酸第二鉄286.0部、硝酸ニッケル274.5部、硝酸コバルト274.7部及び純水1200部を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン34.4部を加え加熱攪拌した。

得られたスラリー状物質を130℃で乾燥させた後、空気雰囲気下300℃で2時間前段焼成した。

触媒を製造した。この触媒を用い、実施例1と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率90.0%、メタクロレインの選択率84.7%、メタクリル酸の選択率3.2%であった。

#### 実施例 2

純水1000部にバラモリブデン酸アンモニウム500部、硝酸セシウム13.8部及び硝酸カリウム7.2部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水100部に濃硝酸30部を加えた後、硝酸ビスマス57.2部を溶解した。これに硝酸第二鉄286.0部、硝酸ニッケル274.5部、硝酸コバルト206.0部、硝酸マグネシウム60.5部、85%リン酸2.2部及び純水1200部を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン34.4部を加え加熱攪拌した。

得られたスラリー状物質を130℃で乾燥させた後、酸素5%及び窒素95%(容量%)から成るガス雰囲気下300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉砕した後、前段焼成物100部に対し、でんぶん2部及びグラファイト2部を添加混合し、純水を加えスラリーにした後、乾燥、粉砕し、ペレット状に成形した。前記の成形体を空気雰囲気下500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



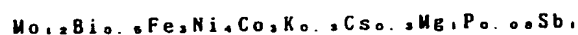
酸素の原子比率hは他の元素の原子価により自然に決まる値であるので以下省略する。

この触媒をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%(容量%)の原料混合ガスを接触時間3.6秒で触媒層を通過させ、360℃で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率90.5%、メタクロレインの選択率86.2%、メタクリル酸の選択率3.3%であった。

#### 比較例 1

実施例1で前段焼成物へのでんぶんの添加を除いた他は、実施例1と同様にして同じ組成の

この前段焼成物を粉砕した後、前段焼成物100部に対し、ポリメチルメタクリレート1.5部及びグラファイト2部を添加混合し、純水を加えスラリーにした後、乾燥、粉砕し、ペレット状に成形した。前記の成形体を空気雰囲気下500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



この触媒を用いて、実施例1と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率91.0%、メタクロレインの選択率86.9%、メタクリル酸の選択率5.5%であった。

#### 比較例 2

実施例2で前段焼成物へのポリメチルメタクリレートの添加を除いた他は、実施例2と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例1と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率90.2%、メタクロレインの選択率86.5%、メタクリル酸の選択率5.5%であった。

## 実施例 3

実施例 2 の触媒を用い、また原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率 100%、メタクロレインの選択率 80.2%、メタクリル酸の選択率 4.5%であった。

## 比較例 3

比較例 2 の触媒を用い、また原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率 100%、メタクロレインの選択率 79.5%、メタクリル酸の選択率 4.2%であった。

## 実施例 4

純水 1000部 にパラモリブデン酸アンモニウム 500部、パラタングステン酸アンモニウム 18.5部、硝酸セシウム 13.8部 及び硝酸ルビジウム 7.0部 を加え加熱攪拌した (A 液)。別に純水 100部 に濃硝酸 30部 を加えた後、硝酸ビスマス 114.5部 を溶解した。これに硝酸第二鉄 286.0部、硝酸コバルト 480.7部、硝酸亜鉛 70.2部 及

実施例 4 で前段焼成物へのメチルセルロースの添加を除いた他は、実施例 4 と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率 95.2%、メタクロレインの選択率 87.2%、メタクリル酸の選択率 4.8%であった。

## 実施例 5

実施例 4 の触媒を用いて原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率 100%、メタクロレインの選択率 86.9%、メタクリル酸の選択率 3.1%であった。

## 比較例 5

比較例 4 の触媒を用いて原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率 100%、メタクロレインの選択率 85.7%、メタクリル酸の選択率 2.8%であった。

## 実施例 6

び純水 1200部 を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した (B 液)。A 液に B 液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン 34.4部 を加え加熱攪拌した。

得られたスラリー状物質を 130℃ で乾燥させた後、酸素 10% 及び窒素 90% (容量%) から成るガス雰囲気下 300℃ で 2 時間前段焼成した。この前段焼成物を粉碎した後、前段焼成物 100部 に対し、メチルセルロース 3部 及びグラファイト 2部 を添加混合し、純水を加えスラリーにした後、乾燥、粉碎し、リング状に成形した。前記成形体を空気雰囲気下 500℃ で 3 時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



この触媒を用いて、実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率 96.0%、メタクロレインの選択率 87.7%、メタクリル酸の選択率 4.9%であった。

## 比較例 4

純水 1000部 にパラモリブデン酸アンモニウム 500部、パラタングステン酸アンモニウム 18.5部 及び硝酸セシウム 18.4部 を加え加熱攪拌した (A 液)。別に純水 100部 に濃硝酸 30部 を加えた後、硝酸ビスマス 114.5部 を溶解した。これに硝酸第二鉄 190.7部、硝酸コバルト 528.7部、硝酸マンガン 6.8部、10% シリカゾル 141.8部 及び純水 1000部 を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した (B 液)。A 液に B 液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン 34.4部 を加え加熱攪拌した。

得られたスラリー状物質を 130℃ で乾燥させた後、空気雰囲気下 500℃ で 2 時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉碎した後、前段焼成物 100部 に対し、でんぶん 2.5部 及びグラファイト 2部 を添加混合し、純水を加えスラリーにした後、乾燥、粉碎しベレット状に成形した。

前記の成形体を空気雰囲気下 400℃ で 5 時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成

は次式で表わされる。



この触媒をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%（容量%）の原料混合ガスを接触時間3.6秒で触媒層を通過させ、350℃で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率95.1%、メタクロレインの選択率87.1%、メタクリル酸の選択率4.1%であった。

#### 比較例 6

実施例 6 で前段焼成物へのでんぶんの添加を除いた他は、実施例 6 と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 6 と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率93.2%、メタクロレインの選択率87.6%、メタクリル酸の選択率4.0%であった。

#### 実施例 7

実施例 6 の触媒を用いて原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 6 と同様な反応条件とした。

得られたスラリー状物質を130℃で乾燥させた後、空気雰囲気下300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉砕した後、前段焼成物100部に対し、硝酸アンモニウム2部を添加混合し、純水を加えスラリーにした後、このスラリーを多孔質の無定形シリカ-アルミナに担持した。

前記の担持体を酸素10%及び窒素90%（容量%）から成るガス雰囲気下500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の担体と酸素以外の組成は次式で表わされる。



この触媒を用いて、実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率93.0%、メタクロレインの選択率83.9%、メタクリル酸の選択率3.7%であった。

#### 比較例 8

実施例 8 で前段焼成物への硝酸アンモニウム

で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率100%、メタクロレインの選択率84.6%、メタクリル酸の選択率3.0%であった。

#### 比較例 7

比較例 6 の触媒を用いて原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 6 と同様な反応条件で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率100%、メタクロレインの選択率84.0%、メタクリル酸の選択率2.5%であった。

#### 実施例 8

純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部及び硝酸セシウム23.0部を加え加熱攪拌した（A液）。別に純水100部に濃硝酸30部を加え、均一にした後、硝酸ビスマス57.2部を加え溶解した。これに硝酸第二鉄238.4部、硝酸コバルト549.3部及び純水1200部を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した（B液）。A液にB液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン34.4部及びホウ酸4.4部を加え加熱攪拌

の添加を除いた他は、実施例 8 と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率91.6%、メタクロレインの選択率83.8%、メタクリル酸の選択率3.5%であった。

#### 実施例 9

実施例 8 の触媒を用いて原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率100%、メタクロレインの選択率79.2%、メタクリル酸の選択率3.5%であった。

#### 比較例 9

比較例 8 の触媒を用いて原料として三級ブタノールを用いた他は実施例 1 と同様な反応条件で反応を行ったところ、三級ブタノールの反応率100%、メタクロレインの選択率78.0%、メタクリル酸の選択率3.2%であった。

#### 実施例 10

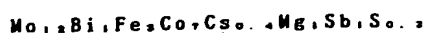
純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム

500部及び硝酸セシウム18.4部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水100部に濃硝酸20部を加えた後、硝酸ビスマス91.6部及び硫酸ビスマス16.7部を溶解した。これに硝酸第二鉄286.0部、硝酸コバルト480.7部、硝酸マグネシウム60.5部及び純水1200部を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン34.4部を加え加熱攪拌した。

得られたスラリー状物質を噴霧乾燥機を用いて噴霧乾燥した後、空気雰囲気下300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物100部に対し、メチルセルロース2部及びグラファイト2部を添加混合した後ペレット状に成形した。

前記の成形体を空気雰囲気下500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



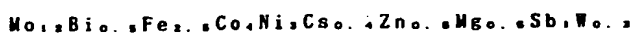
この触媒をステンレス製反応管に充填し、イ

硝酸第二鉄238.4部、硝酸コバルト274.7部、硝酸ニッケル205.9部、硝酸亜鉛35.1部、硝酸マグネシウム30.3部及び純水1200部を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン34.4部を加え加熱攪拌した。

得られたスラリー状物質を130℃で乾燥させた後、空気雰囲気下300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉砕した後、前段焼成物100部に対し、ポリメチルメタクリレート2部及びグラファイト2部を添加混合した後、ペレット状に成形した。

前記の成形体を空気雰囲気下500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



この触媒を用いて、実施例10と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率96.1%、メタクロレインの選択率86.9%、

ソブチレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%(容量%)の原料混合ガスを接触時間3.6秒で触媒層を通過させ、355℃で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率92.1%、メタクロレインの選択率85.9%、メタクリル酸の選択率4.8%であった。

#### 比較例10

実施例10で前段焼成物へのメチルセルロースの添加を除いた他は、実施例10と同様に同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例10と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率90.0%、メタクロレインの選択率86.6%、メタクリル酸の選択率4.8%であった。

#### 実施例11

純水1000部にバラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム18.5部及び硝酸セシウム18.4部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水100部に濃硝酸30部を加えた後、硝酸ビスマス57.2部を溶解した。これに

メタクリル酸の選択率4.8%であった。

#### 比較例11

実施例11で前段焼成物へのポリメチルメタクリレートの添加を除いた他は、実施例11と同様に同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例10と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率95.1%、メタクロレインの選択率86.2%、メタクリル酸の選択率4.8%であった。

#### 実施例12

純水1000部にバラモリブデン酸アンモニウム500部及び硝酸タリウム18.9部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水100部に濃硝酸30部を加えた後、硝酸ビスマス57.2部を溶解した。これに硝酸第二鉄238.4部、硝酸コバルト274.7部、硝酸ニッケル240.2部、硝酸鉛7.8部、硝酸マンガン6.8部及び純水1200部を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した(B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、三酸化アンチモン34.4部及びテルル酸27.1部を加え加熱



攪拌した。

得られたスラリー状物質を 130℃で乾燥させた後、空気雰囲気下 300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉砕した後、前段焼成物 100部に対し、メチルセルローズ 1部、ポリメチルメタクリレート 1.5部及びグラファイト 2部を添加混合し、純水を加えた後、クローバ状に押出成形した。前記の成形体を空気雰囲気下 500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



この触媒を用いて、実施例 10と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率 91.7%、メタクロレインの選択率 87.3%、メタクリル酸の選択率 4.3%であった。

#### 比較例 12

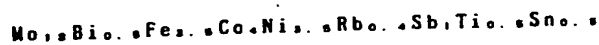
実施例 12で前段焼成物へのメチルセルローズ及びポリメチルメタクリレートの添加を除いた。

274.7部、硝酸ニッケル 240.2部及び純水 1200部を順次加え、完全に溶解するまでよく攪拌した (B液)。A液にB液を加えスラリー状とした後、酸化スズ 15.9部、二酸化チタン 9.4部及び三酸化アンチモン 34.4部を加え加熱攪拌した。

得られたスラリー状物質を 130℃で乾燥させた後、空気雰囲気下 300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉砕した後、前段焼成物 100部に対し、でんぶん 3部及びグラファイト 2部を添加混合し、純水を加えた後、棒状に押出成形した。

前記の成形体を酸素 5%及び窒素 95% (容量%) から成るガス雰囲気下 500℃で2時間、更に空気雰囲気下同温度で2時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



この触媒をステンレス製反応管に充填し、イ

他は、実施例 12と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 10と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率 90.5%、メタクロレインの選択率 87.1%、メタクリル酸の選択率 4.1%であった。

#### 比較例 13

実施例 12において、後段焼成の温度を 300℃と変えた他は、実施例 12と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 10と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率 93.0%、メタクロレインの選択率 84.8%、メタクリル酸の選択率 3.0%であった。

#### 実施例 13

純水 1000部にバラモリブデン酸アンモニウム 500部及び硝酸ルビジウム 13.9部を加え加熱攪拌した (A液)。別に純水 100部に濃硝酸 30部を加えた後、硝酸ビスマス 57.2部を溶解した。これに硝酸第二鉄 238.4部、硝酸コバルト

イソブチレン 5%、酸素 12%、水蒸気 10%及び窒素 73% (容量%) の原料混合ガスを接触時間 3.6秒で触媒層を通過させ、365℃で反応させた。その結果、イソブチレンの反応率 92.3%、メタクロレインの選択率 87.1%、メタクリル酸の選択率 5.5%であった。

#### 比較例 14

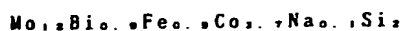
実施例 13で前段焼成物へのでんぶんの添加を除いた他は、実施例 13と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 13と同様な反応条件で反応を行ったところ、イソブチレンの反応率 91.3%、メタクロレインの選択率 86.8%、メタクリル酸の選択率 5.3%であった。

#### 実施例 14

実施例 2に準じて触媒を製造した。得られたスラリー状物質を 130℃で乾燥させた後、酸素 5%及び窒素 95% (容量%) から成るガス雰囲気下 300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉砕した後、前段焼成物

100部に対し、ポリメチルメタクリレート 1.5部及びグラファイト2部を添加混合し、純水を加えスラリーにした後、乾燥、粉碎しペレット状に成形した。前記の成形体を空気雰囲気下 500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



この触媒を用いて、プロピレン5%、酸素12%、水蒸気10%及び窒素73%（容量%）の原料混合ガスを接触時間 3.6秒で触媒層を通過させ、310℃で反応させた。その結果、プロピレンの反応率98.5%、アクロレインの選択率89.4%、アクリル酸の選択率 5.0%であった。

#### 比較例 1 5

実施例 1 4で前段焼成物へのポリメチルメタクリレートの添加を除いた他は、実施例 1 4と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 1 4と同様な反応条件で反応を行ったところ、プロピレンの反応率98.0%、アクロレインの選択率89.0%、アクリル酸の選

択率 4.8%であった。

#### 実施例 1 5

実施例 4に準じて触媒を製造した。得られたスラリー状物質を 130℃で乾燥させた後、酸素10%及び窒素90%（容量%）から成るガス雰囲気下 300℃で2時間前段焼成した。

この前段焼成物を粉碎した後、前段焼成物 100部に対し、メチルセルローズ3部及びグラファイト2部を添加混合し、純水を加えスラリーにした後、乾燥、粉碎し、リング状に成形した。

前記の成形体を空気雰囲気下 500℃で3時間後段焼成した。こうして製造された触媒の組成は次式で表わされる。



この触媒を用い、実施例 1 4と同様な反応条件で反応を行ったところ、プロピレンの反応率98.8%、アクロレインの選択率88.3%、アクリル酸の選択率 6.3%であった。

#### 比較例 1 6

実施例 1 5で前段焼成物へのメチルセルローズの添加を除いた他は、実施例 1 5と同様にして同じ組成の触媒を製造した。この触媒を用い、実施例 1 4と同様な反応条件で反応を行ったところ、プロピレンの反応率98.3%、アクロレインの選択率87.5%、アクリル酸の選択率 6.2%であった。

出 願 人 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 高 橋 淳 一